

WEST



Generate Collection

Print

JP 11-152441

L7: Entry 67 of 460

File: JPAB

Jun 8, 1999

PUB-NO: JP411152441A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11152441 A

TITLE: ULTRAVIOLET-CURING COMPOSITION FOR COATING CAN

PUBN-DATE: June 8, 1999

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TAKAMI, SEIJI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KANSAI PAINT CO LTD

APPL-NO: JP09320665

APPL-DATE: November 21, 1997

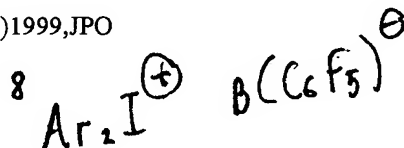
INT-CL (IPC): C09 D 163/00; B05 D 7/14; C09 D 5/00; C09 D 7/12; C08 G 65/08

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition curable by ultraviolet radiation and able to form a dry film excellent in coating film performance (such as workability and tight adhesiveness) and excellent in coated film appearance (such as leveling), by making the composition include an alicyclic epoxy compound, an oxetane ring-containing compound and a cationic polymerization initiator.

SOLUTION: This composition is prepared by including (A) 10-85 pts.wt. of a compound having an alicyclic epoxy group in a molecule (e.g. dicyclopentadiene dioxide), (B) 5-60 pts.wt. of a compound having an oxetane ring and expressed by the formula (R

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



alicy diepoxide  
oxetane

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-152441

(43)公開日 平成11年(1999) 6月8日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 9 D 163/00		C 0 9 D 163/00
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14 F
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00 C
7/12		7/12 Z
// C 0 8 G 65/08		C 0 8 G 65/08

審査請求 有 請求項の数4 OL (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平9-320665

(22)出願日 平成9年(1997)11月21日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 高見 誠司

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外3名)

(54)【発明の名称】 紫外線硬化型缶用塗料組成物

(57)【要約】

【課題】 加工性、密着性、硬度、湯中硬度、及びレベリング性などの塗膜外観に優れた塗膜を形成できる、缶被覆用途に適した紫外線硬化型塗料を得る。

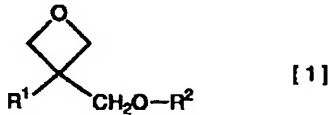
【解決手段】 (A) 分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物10～85重量部、(B) 特定の構造を有するオキセタン環を有する化合物5～60重量部、(C) 分子中に1個のオキセタン環及び水酸基を有する化合物5～60重量部及び(D) 分子中にオキセタン環を少なくとも2個有するか又はオキセタン環とエポキシ基とを有する化合物5～60重量部と、化合物(A)、(B)、(C) 及び(D) の合計量100重量部に対して、

(E) 紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤0.01～20重量部、を含有する紫外線硬化型缶用塗料組成物及びこの塗料組成物を塗装し、紫外線を照射して硬化させてなる塗装金属缶の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

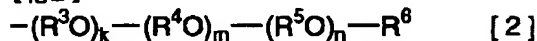
【請求項1】 (A) 分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物10～85重量部、(B) 下記式〔1〕

【化1】



〔式中、R<sup>1</sup> は水素原子、フッ素原子、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、炭素原子数1～6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基であり、R<sup>2</sup> は炭素原子数2～12のアルキル基もしくはアルケニル基、アリール基、アラルキル基、又は下記式〔2〕

【化2】



〔式中、R<sup>3</sup> はエチレン基、R<sup>4</sup> はプロピレン基、R<sup>5</sup> はブチレン基、R<sup>6</sup> は炭素原子数1～12のアルキル基を表し、kは0～6の整数、mは0～6の整数、nは0～6の整数であり、かつkとmとnとの合計は1～6の整数である〕で示されるエーテル基である〕で表されるオキセタン環を有する化合物5～60重量部、(C) 分子中に1個のオキセタン環及び水酸基を有する化合物5～60重量部及び(D) 分子中にオキセタン環を少なくとも2個有するか又はオキセタン環とエポキシ基とを有する化合物5～60重量部と、化合物(A)、(B)、(C) 及び(D) の合計量100重量部に対して、

(E) 紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤0.01～20重量部、を含有することを特徴とする紫外線硬化型缶用塗料組成物。

【請求項2】 さらに、潤滑性付与剤を(A)、(B)、(C) 及び(D) 成分の合計量100重量部に対して0.01～10重量部含有することを特徴とする請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 さらに、グリシジル基含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとの共重合体であり、分子中にグリシジル基を少なくとも1個有しかつガラス転移温度が30℃以上である共重合体を、(A)、(B)、(C) 及び(D) 成分の合計量100重量部に対して1～50重量部含有することを特徴とする請求項1又は2記載の塗料組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の紫外線硬化型缶用塗料組成物を、金属板、樹脂フィルム積層金属板又はこれらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射して硬化させることを特徴とする塗料金属缶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線照射によって硬化させることができる、加工性、密着性、硬度、湯中硬度などの塗膜性能に優れ、レベリング性などの塗膜外観に優れた塗膜を形成することのできる紫外線硬化型缶用塗料組成物、及びこの組成物を使用した塗膜金属缶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、紫外線硬化型塗料組成物としては、エポキシ基やビニル基を有するカチオン重合性化合物及び紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤を含有するカチオン重合型塗料と、ラジカル重合性不飽和基を有するラジカル重合性化合物及び紫外線照射によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤を含有するラジカル重合型塗料などが知られている。しかしながら、ラジカル重合型塗料は、硬化速度が比較的速いという特徴がある反面、素材への密着性、加工性が不十分であり、また、酸素による硬化阻害があるため、表面の硬化性に劣り、特に薄膜(2～8μ)での使用に際しては窒素封入などの設備が必要であるという問題点がある。一方、カチオン重合型塗料は、ラジカル重合型塗料と比較して、素材への密着性、加工性が良好であり、また、窒素封入などの設備も必要としないなどの利点がある反面、硬化速度が遅いために、塗膜性能、特に塗膜外観、耐レトルト性が不十分であるという問題点がある。

【0003】また、いずれの重合系も低照射量による紫外線照射では硬化性が不十分であるという問題がある。

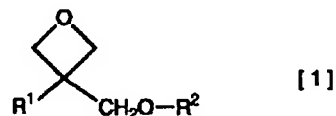
【0004】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、窒素封入などの設備を必要としないで薄膜で、かつ低照射量での紫外線照射により硬化することができ、缶用塗料として必要とされる加工性、密着性、硬度などの塗膜性能に優れ、レベリング性などの塗膜外観に優れた塗膜を形成することができ、しかも紫外線照射後の後加熱後、優れた湯中硬度を示す塗膜を形成することができる紫外線硬化型塗料組成物を得ることを目的に、鋭意研究を行った。その結果、今回、脂環式エポキシ化合物と、オキセタン環含有化合物と、カチオン重合開始剤とを所定量配合することにより、上記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は、(A) 分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物10～85重量部、(B) 下記式〔1〕

【0006】

【化3】

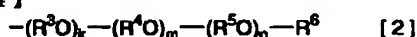


【0007】〔式中、R<sup>1</sup> は水素原子、フッ素原子、炭

素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のフルオロアルキル基、アリル基、アリアル基、アラルキル基、フリル基又はチエニル基であり、R<sup>2</sup> は炭素原子数2~12のアルキル基もしくはアルケニル基、アリアル基、アラルキル基、又は下記式〔2〕

【0008】

【化4】



【0009】(式中、R<sup>3</sup> はエチレン基、R<sup>4</sup> はアロピレン基、R<sup>5</sup> はブチレン基、R<sup>6</sup> は炭素原子数1~12のアルキル基を表し、kは0~6の整数、mは0~6の整数、nは0~6の整数であり、かつkとmとnとの合計は1~6の整数である)で示されるエーテル基である)で表されるオキセタン環を有する化合物5~60重量部と、(C)分子中に1個のオキセタン環及び水酸基を有する化合物5~60重量部及び(D)分子中にオキセタン環を少なくとも2個有するか又はオキセタン環とエポキシ基とを有する化合物5~60重量部と、化合物(A)、(B)、(C)及び(D)の合計量100重量部に対して、(E)紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤0.01~20重量部、を含有することを特徴とする紫外線硬化型缶用塗料組成物を提供するものである。

【0010】また、本発明は、上記の紫外線硬化型缶用塗料組成物を、金属板、樹脂フィルム積層金属板又はこ\*

\*これらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射して硬化させることを特徴とする塗装金属缶の製造方法を提供するものである。

【0011】

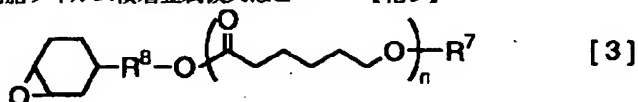
【発明の実施の形態】本発明組成物は、紫外線照射によってカチオン重合を起こして硬化可能な塗料組成物であり、以下にこの組成物における各成分について説明する。

【0012】分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物(A)

分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物(A)〔以下、「エポキシ化合物(A)」と略称することがある〕としては、分子中に脂環式エポキシ基を1個以上、好ましくは1~2個有する化合物であれば特に制限なく使用することができ、具体例として、ジシクロペンタジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)メチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノカルボキシレート、エチレン-1,2-ジ(3,4-エポキシシクロヘキサノカルボン酸)エステル及び下記式〔3〕~〔5〕で示される化合物などを挙げることができる。これらの化合物は単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

【0013】

【化5】

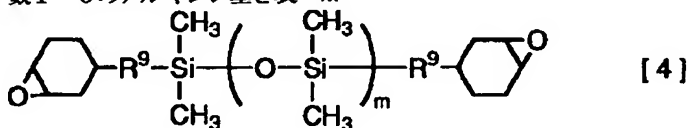


【0014】式中、R<sup>7</sup> は水素原子、エポキシ基を有していてもよい炭素原子数1~8のアルキル基又はエポキシ基を有していてもよい炭素原子数1~12のアシル基を表し、R<sup>8</sup> は炭素原子数1~6のアルキレン基を表す ※

※し、nは0~15の整数を表す、

【0015】

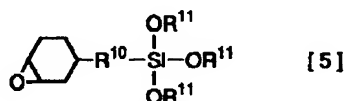
【化6】



【0016】式中、2個のR<sup>9</sup> は同一又は異なり、それぞれ炭素原子数1~6のアルキレン基を表し、mは0~25の整数を表す、

【0017】

【化7】



【0018】式中、R<sup>10</sup>は炭素原子数1~6のアルキレン基を表し、3個のR<sup>11</sup>は同一又は異なり、それぞれ炭素原子数1~4のアルキル基を表す。

【0019】上記式〔3〕において、R<sup>7</sup> が表しうるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、その具体例としては、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-、i-もしくはt-ブチル、オクチル、シクロヘキシル基などが挙げられ、エポキシ基を有するアルキル基の具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基などを挙げることができる。R<sup>7</sup> が表しうるアシル基は式RCOの基(ここでRは水素原子又はアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリアル、アラルキルなどの有機基を表す)であり、その具体例として

は、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチロイル、オクタノイル、ラウロイル、アクリロイル、メタクリロイル基、ベンゾイル基などが挙げられ、エポキシ基を有するアシル基の具体例としては、3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボニル基などを挙げることができる。R<sup>8</sup> が表しうるアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、その具体例としては、メチレン、エチレン、1, 2-もしくは1, 3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。

【0020】しかして、上記式〔3〕で示される化合物の代表例としては、nが0であるものとして、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコール、ジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテルなどを挙げることができる。また、nが1~15、好ましくは1~6の整数であるものとして、nが1~15のいずれの整数においても、R<sup>7</sup> が水素原子でありかつR<sup>8</sup> がメチレン基である場合、R<sup>7</sup> が3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボニル基でありかつR<sup>8</sup> がメチレン基である場合、R<sup>7</sup> がアクリロイル基でありかつR<sup>8</sup> がメチレン基である場合、及びR<sup>7</sup> がメタクリロイル基でありかつR<sup>8</sup> がメチレン基である場合の化合物を挙げることができる。

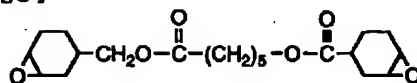
【0021】前記式〔4〕において、R<sup>9</sup> が表すアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、その具体例としては、メチレン、エチレン、1, 2-もしくは1, 3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。しかして、上記式〔4〕で示される化合物の代表例としては、2個のR<sup>9</sup> がいずれも1, 2-エチレン基でありかつmが0~25の整数である場合の化合物を挙げることができる。

【0022】前記式〔5〕において、R<sup>10</sup> が表すアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、その具体例としては、メチレン、エチレン、1, 2-もしくは1, 3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。しかして、上記式〔5〕で示される化合物の代表例としては、R<sup>10</sup> がエチレンでありかつ3個のR<sup>11</sup> がいずれもメチル基である場合の化合物、R<sup>10</sup> が1, 2-もしくは1, 3-プロピレン基でありかつ3個のR<sup>11</sup> がいずれもメチル基である場合の化合物などを挙げることができる。

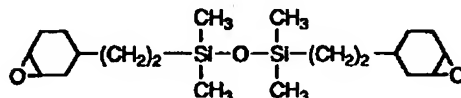
【0023】以上に述べた分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物のうち、特に好適なものとしては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコール、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン又は下記式

【0024】

【化8】



もしくは



10 【0025】で示される化合物を挙げることができる。

【0026】式〔1〕で表されるオキセタン環を有する化合物(B)

本発明組成物において使用されるオキセタン環を有する化合物(B)は、オキセタン環

【0027】

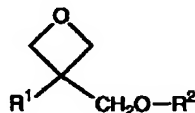
【化9】



20 【0028】を分子中に1個有する下記式〔1〕で表される化合物である。

【0029】

【化10】

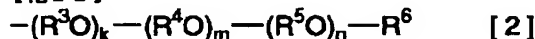


〔1〕

【0030】〔式中、R<sup>1</sup> は水素原子、フッ素原子、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、アラールキル基、フリル基又はチエニル基であり、R<sup>2</sup> は炭素原子数2~12のアルキル基もしくはアルケニル基、アリール基、アラールキル基、又は下記式〔2〕

【0031】

【化11】



40 【0032】〔式中、R<sup>3</sup> はエチレン基、R<sup>4</sup> はプロピレン基、R<sup>5</sup> はブチレン基、R<sup>6</sup> は炭素原子数1~12のアルキル基を表し、kは0~6の整数、mは0~6の整数、nは0~6の整数であり、かつkとmとnとの合計は1~6の整数である〕で示されるエーテル基である。〕

上記式〔1〕において、R<sup>1</sup> は水素原子、フッ素原子、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基(例えば、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-, i-もしくはt-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル基など)、炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状フルオロアルキル基(例え

50 の直鎖状もしくは分岐鎖状フルオロアルキル基(例え

ば、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル基など)、アリール基、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル、キシリル基など)又はアラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル基など)を表し; R<sup>2</sup> は炭素原子数2~12のアラルキル基(エチル、n-もしくはi-プロピル、n-, i-もしくはt-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、シクロヘキシル基など)、炭素原子数2~12のアルケニル基(例えば、アリル基など)、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル、キシリル基など)、アラルキル基(例えば、ベンジル、フェネチル基など)又は上記式〔2〕で表される基である。

【0033】上記式〔2〕で表される基は、エチレンオキシ、プロピレンオキシ又はブチレンオキシ基を有し、その末端が、炭素原子数1~12のアラルキル基R<sup>6</sup>にて封鎖されたものである。

【0034】R<sup>6</sup>で表される炭素原子数1~12のアラルキル基としては、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-, i-もしくはt-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、シクロヘキシル基などを挙げるができる。

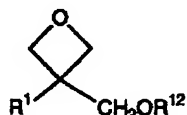
【0035】R<sup>1</sup>としては、なかでもエチル基が好適である。

【0036】分子中に1個のオキセタン環及び水酸基を有する化合物(C)

本発明塗料組成物において使用される化合物(C)は、カチオン重合開始剤の存在下に紫外線照射によって開環重合しうるオキセタン環を分子中に1個有し、かつ水酸基を少なくとも1個、好ましくは1個有する化合物であれば特に制限なく使用でき、具体例として、例えば下記式〔6〕で表される化合物を挙げるができる。

【0037】

【化12】



〔6〕

【0038】上記式〔6〕において、R<sup>1</sup>は前記式〔1〕における同じ意味を有し; R<sup>12</sup>は水素原子又は水酸基を有する有機基を表す。

【0039】上記R<sup>1</sup>としては、なかでもエチル基が好適である。

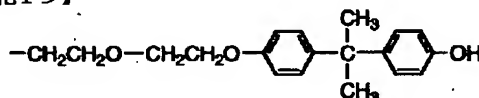
【0040】R<sup>12</sup>が表しうる水酸基を有する有機基としては、水酸基を有し、かつ水酸基以外に、O、S、N及びFから選ばれる少なくとも1個の異種原子及び/又はシロキサン結合を含有していてもよい、炭素原子数1~30の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状の1価の炭化水素

基が挙げられる。

【0041】より具体的に、R<sup>12</sup>が表しうる水酸基を有する有機基としては、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル基又は下記式

【0042】

【化13】



【0043】で表される基などが挙げられる。

【0044】R<sup>12</sup>としては、なかでも水素原子が好適である。

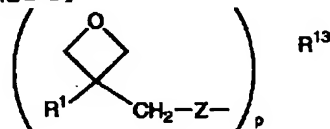
【0045】化合物(C)の具体例としては、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシエチル)オキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシ-3'-フェノキシプロピル)オキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシ-3'-ブトキシプロピル)オキシメチルオキセタンなどを挙げるができる。これらのうち、特に3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンが好適である。

【0046】分子中にオキセタン環を少なくとも2個又はオキセタン環とエポキシ基とを有する化合物(D)

本発明組成物において、(D)成分となりうる分子中にオキセタン環を2個以上有する化合物〔以下、ポリオキセタン化合物と略称する〕としては、分子中にオキセタン環を2個以上有する化合物であれば特に制限なく使用でき、具体例として、例えば下記式〔7〕で表される化合物を挙げることができる。

【0047】

【化14】



〔7〕

【0048】上記式〔7〕において、R<sup>1</sup>は前記式〔1〕における同じ意味を有し、R<sup>13</sup>はpの値に対応する価数を有する2~4価の有機基を表し、Zは酸素原子又は硫黄原子を表し、pは2~4の整数である。

【0049】R<sup>13</sup>が表しうる2~4価の有機基としては、O、S、N及びFから選ばれる少なくとも1個の異種原子及び/又はシロキサン結合を含有していてもよい、炭素原子数1~30の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状の2~4価の炭化水素基が挙げられる。

【0050】より具体的にR<sup>13</sup>が表しうる2価の基とし

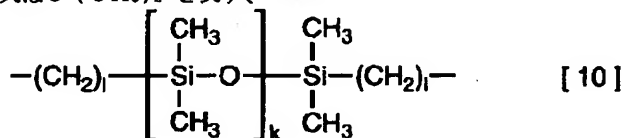
ては、例えば、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキレン基（特に、メチレン、エチレン、1, 2-もしくは1, 3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基など炭素原子数1~15のアルキレン基）、炭素原子数4~30、好ましくは4~8のポリ（アルキレンオキシ）基（例えば、ポリ（エチレンオキシ）、ポリ（プロピレンオキシ）基など）、フェニレン基、キシリレン基、下記式〔8〕及び〔9〕

【0051】

【化15】



【0052】式中、R<sup>14</sup>はO、S、CH<sub>2</sub>、NH、S、O、SO<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を表す、\*

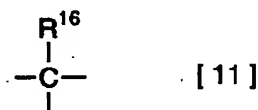


【0056】式中、kは1~6の整数を表し、lは2又は3である。

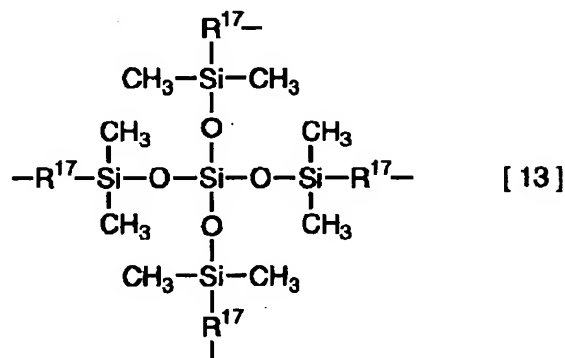
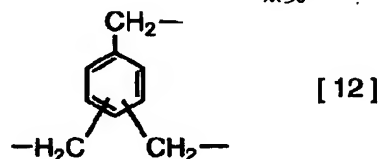
【0057】さらに、R<sup>13</sup>が表しうる3又は4価の基としては、例えば、下記式〔11〕~〔14〕

【0058】

【化18】



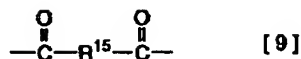
※30



【0061】式中、4個のR<sup>17</sup>は同一又は異なり、それぞれ炭素原子数1~6のアルキレン基、例えばエチレン基を表す、

\*【0053】

【化16】



【0054】式中、R<sup>15</sup>は炭素原子数1~6のアルキレン基、アリーレン基又は直接結合を表す、で示される基、アルキレン基とアルキレン基とが（ポリ）シロキサン鎖で結合された炭素原子数2~30、好ましくは2~6の基（例えば、該アルキレン基がエチレン又はプロピレン基であり、（ポリ）シロキサン鎖の分子量が130~15,000、特に130~500のもの、好ましくは下記式〔10〕で示されるもの）などが挙げられる。

【0055】

【化17】

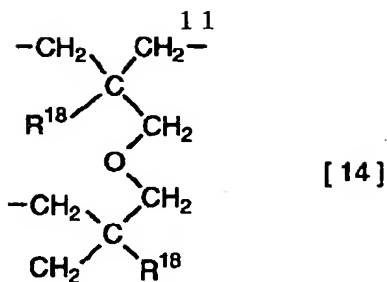
※【0059】式中、R<sup>16</sup>は炭素原子数1~6のアルキル基、例えばエチル基を表す、

【0060】

【化19】

★【0062】

【化20】

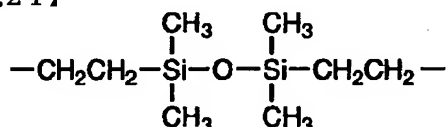


【0063】式中、2個の $R^{18}$ は同一又は異なり、それぞれ水素原子、フッ素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基又はチエニル基を表す、で示される基などが挙げられる。

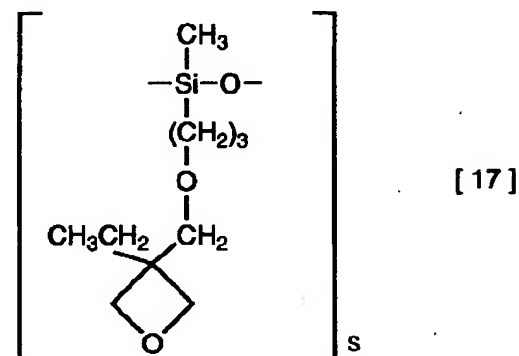
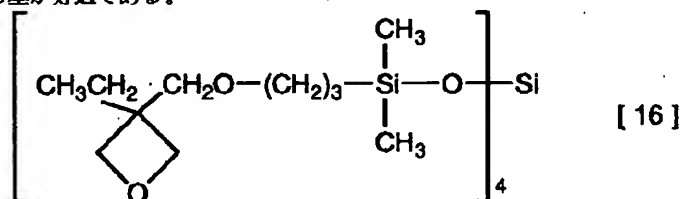
【0064】前記式〔7〕において、 $R^{13}$ が表しうる2～4個の有機基のうち、2個の基が好適であり（すなわち、 $p$ は2が好適であり）、なかでも、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレンなどの炭素原子数1～6のアルキレン基； $p$ -キシリレン基；下記式

【0065】

【化21】



【0066】で示される基が好適である。



【0073】式中、 $s$ は25～200の整数を表す。

【0074】さらに、本発明組成物において、(D)成分となりうる分子中にオキセタン環とエポキシ基とを有する化合物（以下、エポキシ含有オキセタン化合物という）は、分子中にオキセタン環とエポキシ基とをそれぞれ1個ずつ有する、好ましくは分子量が1,000未満の化合物を包含し、具体例には、例えば下記式〔18〕※50

12

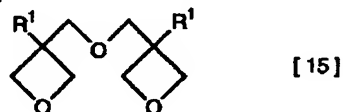
\*【0067】前記式〔7〕において、 $Z$ としては $O$ が好適であり、 $R^1$ としては、水素原子、メチル基又はエチル基が好適である。

【0068】前記式〔7〕で示される化合物の代表例としては、 $Z$ が $O$ であり、 $R^1$ がエチル基であり、かつ $R^{13}$ が1,4-テトラメチレン基、ドデカメチレン基、 $o$ -,  $m$ -もしくは $p$ -キシリレン基、あるいは $R^{15}$ がエチレン基である上記式〔9〕の基又は上記式〔10〕の基である場合の式〔7〕の化合物を挙げることができる。

【0069】ポリオキセタン化合物としては、前記式〔7〕で表される化合物のほかに、下記式〔15〕、〔16〕又は〔17〕で示される化合物を挙げることができる。

【0070】

【化22】



20

【0071】式中、2個の $R^1$ は同一又は異なり、それぞれ前記と同じ意味を有し、特にエチル基が好適である。

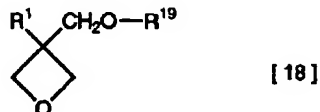
【0072】

【化23】

※で示される化合物を挙げることができる。

【0075】

【化24】





13

【0076】式中、 $R^{19}$ はエポキシ基含有基を表し、 $R^{19}$ は前記と同じ意味を有する。

【0077】エポキシ含有オキセタン化合物の代表例としては、上記式〔18〕において、 $R^1$ がエチル基でありかつ $R^{19}$ がグリシジル基又は3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基である場合の化合物が挙げられる。

【0078】カチオン重合開始剤(E)

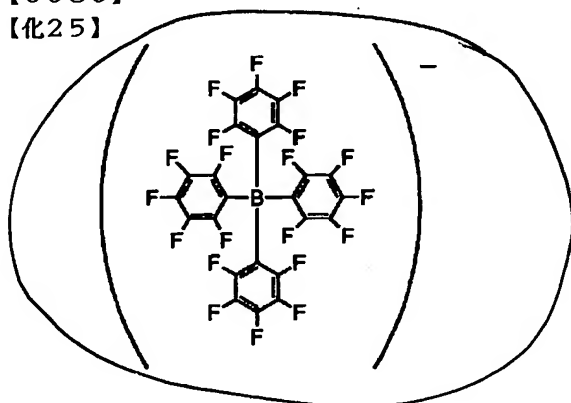
本発明において使用されるカチオン重合開始剤(E)は、紫外線照射によってカチオンを発生して重合を開始させる化合物であり、例えば、下記式(I)~(XV)で示されるヘキサフルオロアンチモネート塩、ペンタフルオロヒドロキシアニチモネート塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルゼネート塩及びその他のカチオン重合開始剤を挙げることができる。

【0079】 $(Ar_2 I^+ \cdot X^-)$  (I)

式中、Arはアリール基、例えばフェニル基を表し、 $X^-$ は $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 又は下記式で表される $B(C_6F_5)_4^-$ を表す、

【0080】

【化25】

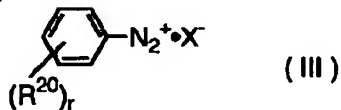


【0081】 $Ar_3 S^+ \cdot X^-$  (II)

式中、Ar及び $X^-$ は上記と同じ意味を有する、

【0082】

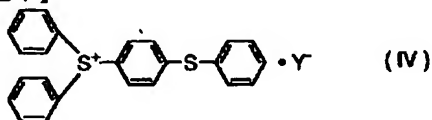
【化26】



【0083】式中、 $R^{20}$ は炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基を表し、rは0~3の整数を表し、 $X^-$ は上記と同じ意味を有する、

【0084】

【化27】

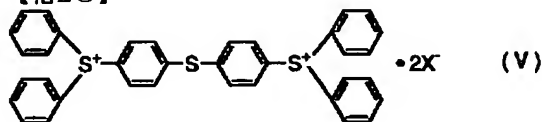


14

【0085】式中、 $Y^-$ は $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 又は $SbF_5(OH)^-$ を表す、

【0086】

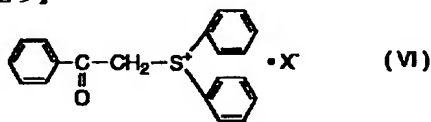
【化28】



【0087】式中、 $X^-$ は前記式(I)における場合と同じ意味を有する、

【0088】

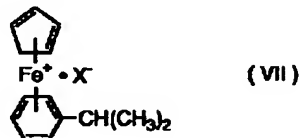
【化29】



【0089】式中、 $X^-$ は前記式(I)における場合と同じ意味を有する、

【0090】

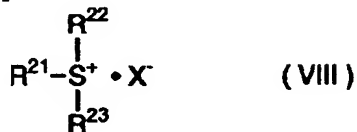
20 【化30】



【0091】式中、 $X^-$ は前記式(I)における場合と同じ意味を有する、

【0092】

【化31】



【0093】式中、 $R^{21}$ は炭素原子数7~15のアラルキル基又は炭素原子数3~9のアルケニル基を表し、 $R^{22}$ は炭素原子数1~7の炭化水素基又はヒドロキシフェニル基を表し、 $R^{23}$ は酸素原子又は硫黄原子を含有していてもよい炭素原子数1~5のアルキル基を表し、 $X^-$ は前記式(I)における場合と同じ意味を有する、

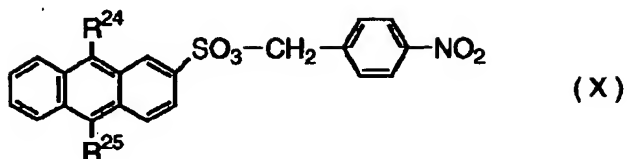
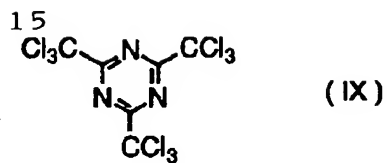
【0094】

【化32】

(9)

特開平11-152441

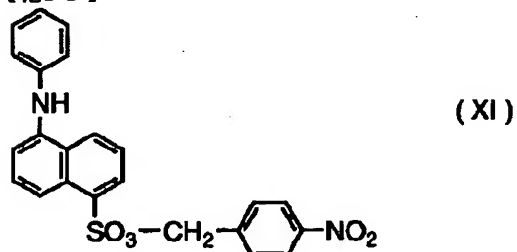
16



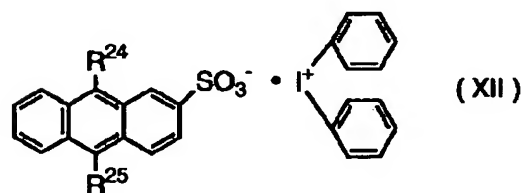
【0095】式中、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ はそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表す、

【0096】

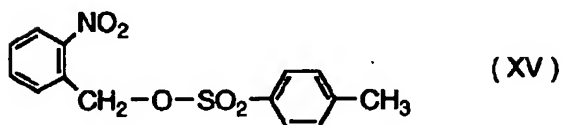
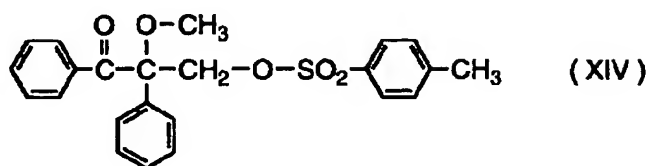
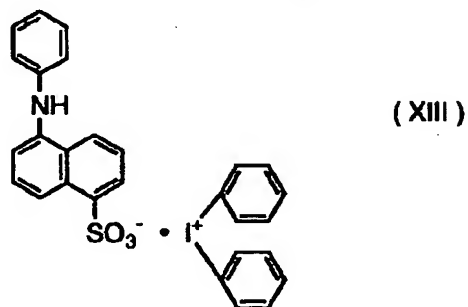
【化33】



20



\*



\*【0097】式中、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ は上記と同じ意味を有する、

【0098】

【化34】

【0099】カチオン重合開始剤(E)としては市販品を使用することもでき、市販品としては、例えば、サイラキュアUVI-6970、同UVI-6974、同UVI-6990(以上、いずれも米国、ユニオンカーバイド社製)、イルガキュア264(チバガイギー社製)、CIT-1682(日本曹達(株)製)などを挙げることができる。

【0100】以上に述べたカチオン重合開始剤のうち、毒性、汎用性などの観点から、ヘキサフルオロホスフェートアニオン( $\text{PF}_6^-$ )を有する化合物が好ましい。

【0101】本発明組成物において、エポキシ化合物(A)とオキシetan環を有する化合物(B)と水酸基を有するオキシetan化合物(C)とポリオキシetan化合物又はエポキシ含有オキシetan化合物(D)との配合割合は、(A)、(B)、(C)及び(D)の合計100重量部中、(A)/(B)/(C)/(D)の固形分重量部で、10~85/5~60/5~60/5~60であり、好ましくは20~70/10~40/10~40/10~40である。

【0102】(A)成分の配合割合が、10重量部より小さくなると硬化速度が遅くなり、塗膜外観、耐レトルト性、耐スリキズ性が低下し、一方、(A)成分の配合割合が85重量部より大きくなると硬化速度が遅くなり、塗膜外観、耐レトルト性、塗膜の硬度、耐スリキズ性が低下する。(B)成分の配合割合が5重量部より小さくなると塗膜の密着性及び塗料のレベリング性が低下し、一方、(B)成分の配合割合が60重量部より大きくなると硬化性、塗膜の硬度、耐レトルト性が低下する。(C)成分の配合割合が5重量部より小さくなると塗膜の密着性が低下し、一方、(C)成分の配合割合が60重量部より大きくなると水酸基が多くなりすぎて硬化性、塗膜の硬度、耐レトルト性が低下する。(D)成分の配合割合が5重量部より小さくなると硬化速度が遅くなり、塗膜外観、耐レトルト性、塗膜の硬度、耐スリキズ性が低下し、一方、(D)成分の配合割合が60重量部より大きくなると塗膜の密着性が低下する。

【0103】本発明組成物において、カチオン重合開始剤(E)の配合量は、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計量100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。カチオン重合開始剤(C)の配合量が0.01重量部未満ではカチオンの発生量が少なくカチオン重合による硬化反応が十分に進まなくなり、一方、20重量部を超えて配合してもカチオン重合をさらに効率的に進める効果はなくコスト高となり、また光透過性が不良となり均一な硬化ができなくなる場合がある。

【0104】本発明の塗料組成物には、必須成分である上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分以外に、必要に応じて、潤滑性付与剤；増感剤；硬化を著しく阻害しない量の着色顔料、体質顔料などの顔料類、

染料；ポリオール樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン樹脂などの改質樹脂；有機樹脂微粒子；溶剤などを配合することができる。

【0105】上記潤滑性付与剤は、得られる塗膜の潤滑性を向上させる目的で配合されるものであり、例えば、ポリオール化合物と脂肪酸とのエステル化物である脂肪酸エステルワックス、シリコン系ワックス、フッ素系ワックス、ポリオレフィンワックス、動物系ワックス、植物系ワックスなどのワックス類を挙げることができる。

【0106】上記脂肪酸エステルワックスの原料となるポリオール化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,3-又は1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、ジ又はそれ以上のポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどを挙げることができる。これらのうち、1分子中に3個以上の水酸基を有するポリオール化合物が好ましく、なかでもポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが好適である。

【0107】上記脂肪酸エステルワックスのもう一方の原料となる脂肪酸としては、飽和又は不飽和の脂肪酸を挙げることができ、炭素原子数6~32の脂肪酸であることが好ましい。好適な脂肪酸の具体例としては、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などの飽和脂肪酸；カプロレイン酸、ウンデシレン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、セトレイン酸、エルカ酸、リカン酸、リシノール酸、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸を挙げることができる。

【0108】脂肪酸エステルワックスとしては、上記ポリオール化合物の水酸基の数の少なくとも1/3が脂肪酸でエステル化されたものが好ましい。

【0109】シリコン系ワックスとしては、例えば、BYK-300、BYK-320、BYK-330〔以上、BYK Chemie(ビック ケミー)社製〕、シルウェットL-77、シルウェットL-720、シルウェットL-7602〔以上、日本ユニカー(株)製〕、ペイントッド29、ペイントッド32、ペイントッドM〔以上、ダウ コーニング社製〕、信越シリコンKF-96〔信越化学社製〕などが挙げられ、また、フッ素系ワックスとしては、例えば、シャムロックワックスSST-1MG、シャムロックワックスSST-3、シャムロックワックス フルオロスリップ231〔以上、シャムロック ケミカルズ社製〕、POLYFLUO(ポリフルオ)120、同150、同400〔マイクロ パウダース社製〕などが挙げられる。

【0110】ポリオレフィンワックスとしては、例えば、シャムロックワックスS-394、シャムロックワックスS-395〔以上、シャムロック ケミカルズ社製〕、ヘキストワックスPE-520、ヘキストワックスPE-521〔以上、ヘキスト社製〕、三井ハイワックス〔三井石油化学工業社製〕などが挙げられ、さらに、動物系ワックスとしては、例えば、ラノリン、蜜ろうなどが挙げられ、植物系ワックスとしては、例えば、カルナウバワックス、水ろうなどが挙げられる。

【0111】以上に述べた如き潤滑性付与剤は単独で又は2種もしくはそれ以上を組合せて使用することができる。潤滑性付与剤の配合量は、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計量100重量部に対して、通常10重量部以下、好ましくは0.1〜5重量部、さらに好ましくは0.5〜3重量部の範囲内とすることができる。

【0112】上記潤滑性付与剤のうち、シリコン系ワックスは、塗装硬化後レトルト処理前における潤滑付与性に優れており、また、脂肪酸エステルワックスは、塗装硬化しレトルト処理後における潤滑付与性に優れている。したがって、シリコン系ワックス及び脂肪酸エステルワックスから選ばれる少なくとも1種を配合することが好ましい。なかでも(A)、(B)、(C)及び(D)成分との合計量100重量部に対して、シリコン系ワックス0.01〜5重量部と脂肪酸エステルワックス0.1〜5重量部とを併用すると、レトルト処理前後における潤滑付与性に優れた塗膜とすることができる。

【0113】前記増感剤は、紫外線による硬化性をさらに向上させる目的で配合されるものであり、例えば、ビレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、ベンゾフラビンなどを挙げることができる。この増感剤は配合量は、(A)、(B)、(C)及び(D)成分との合計量100重量部に対して、通常10重量部以下、好ましくは3重量部以下の範囲内で使用される。

【0114】また、改質樹脂を配合する場合には、該改質樹脂は、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計量100重量部に対して、通常0.1〜50重量部、特に5〜20重量部の範囲内で使用することが好ましい。改質樹脂としては、なかでも、エポキシ化ポリブタジエン樹脂が塗膜の加工性、密着性などの改良に特に効果的である。

【0115】また、分子中にグリシジル基を少なくとも1個有し、かつガラス転移温度が30℃以上、好ましくは50〜135℃である共重合体を使用することにより、得られる塗膜の湯中硬度を向上させることができる。

【0116】上記共重合体は、例えば、グリシジル基含有重合性不飽和モノマー（以下、「グリシジルモノマー」と略称することがある）及び必要に応じて、これら

のモノマーと共重合可能なその他の重合性不飽和モノマー（以下、「他のモノマー」と略称することがある）を共重合することにより得ることができる。

【0117】上記グリシジルモノマーとしては、グリシジル基を含有する重合性不飽和モノマーであれば特に制限なく使用することができるが、その代表例として、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテルなどを挙げることができる。これらのうち、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートが好適に使用される。

【0118】上記グリシジルモノマーと共重合可能な他のモノマーは、得られる共重合体の目的とする性能などに応じ、必要に応じて適宜使用されるモノマーであり、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、*n*-、*i*-又は $\alpha$ -ブチルアクリレート、*n*-、*i*-もしくは $\alpha$ -ブチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの如きアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1〜24のアルキル又はシクロアルキルエステル；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1〜8のヒドロキシアルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-ブトキシメチルアクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド又はこれらの誘導体；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルピバレート、ベオバモノマー（シェル化学社製、分岐脂肪酸のビニルエステル）、サイラブレンFM0711、同FM0721、同FM0725（以上、いずれもチッソ社製、末端にメタクリロイル基を有するポリジメチルシロキサンマクロモノマー）などのその他のビニル単量体を挙げることができる。これらのモノマーのうち、スチレン、メチルメタクリレートが特に好適である。

21

【0119】上記共重合体は、上記グリシジルモノマー及び必要に応じて他のモノマーからなるモノマー成分を、例えばラジカル重合開始剤の存在下又は不存在下に、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合などのそれ自体既知の重合方法にて重合することにより得ることができる。上記共重合体は、数平均分子量が一般に1、\*

グリシジルモノマー：10～100重量部、好ましくは20～80重量部

他のモノマー：0～90重量部、好ましくは20～80重量部。

【0122】上記共重合体において、グリシジル基の濃度は、一般に0.1～7.0当量/kg、特に0.2～5.0当量/kgの範囲内にあることが好ましい。

【0123】上記共重合体の重合において、他のモノマーとして、サイラブレンFM0721などのポリジメチルシロキサンマクロモノマーを使用することにより、得られる塗膜のレベリング性や、レトルト処理後における塗膜の滑性を向上させることができる。

【0124】前記有機樹脂微粒子としては、粒子径が50～500nmの範囲内の有機樹脂微粒子が好ましく、例えば内部が3次元架橋したアクリル樹脂微粒子などを挙げることができる。有機樹脂微粒子としては、有機重合体を粉砕して微粒子化したもの；乳化剤の存在下に水中でエマルジョン重合して得られる重合体微粒子を乾燥、粉砕したもの；高分子安定剤の存在下に有機溶剤中でデイスパージョン重合して得られる重合体微粒子を乾燥、粉砕したものなどを挙げることができる。本発明の塗料組成物に有機樹脂微粒子を配合することによって塗膜の密着性及び加工性を改良することができる。有機樹脂微粒子を配合する場合には、該有機樹脂微粒子の配合量は、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計量100重量部に対して、通常0.1～50重量部、特に1～10重量部の範囲内であることが好ましい。

#### 【0125】塗料組成物

本発明の塗料組成物は、以上に述べた各成分を混合し、均一な塗料組成物となるように攪拌することにより調製することができる。例えば、各成分を混合し、必要に応じて加温（例えば50℃程度）し、ディゾルバーなどの攪拌機にて均一になるまで、例えば10分間程度攪拌することにより調製することができる。

【0126】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、紫外線硬化性を有しており、プリキ、アルミニウム、ティンフリースチール、鉄、亜鉛、銅、亜鉛メッキ鋼板、亜鉛と他の金属との合金メッキ鋼板などの金属缶に成型加工される金属板（この金属板にはリン酸亜鉛処理やクロメート処理などの化成処理が施されていてもよい）；これらの金属板に、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニルなどの樹脂フィルムが積層されてなる樹脂フィルム積層金属板；又はこれらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射することによって硬※50

22

\*000～100,000、特に2,000～50,000の範囲内にあることが好適である。

【0120】上記共重合体の重合における各モノマー成分の配合割合は、モノマー成分合計量100重量部に対し、以下の範囲内にあることが好適である。

#### 【0121】

※化塗膜を形成することができる。塗膜厚は、用途によって適宜選択することができるが、通常、乾燥塗膜厚として約2～20μm、好ましくは約2～8μmの範囲内とすることができる。

【0127】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、例えば、ロールコート塗装、スプレー塗装、ハケ塗り、バーコート塗装、ローラー塗り、シルクスクリーン印刷などの塗装法によって塗装することができる。塗膜が溶剤を含有する場合には、塗装後、加熱などにより溶剤を除去した後、塗膜は紫外線照射によって硬化されるが、照射条件は塗装された塗料組成物の種類や膜厚などに応じて適宜変えることができる。照射する紫外線の波長としては、通常、200～600nmの範囲内が適当であり、カチオン重合開始剤の種類などに応じて、感度の高い波長を有する照射源を適宜選択して使用することができる。

【0128】紫外線の照射源としては、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光などを挙げることができる。塗膜への照射条件は、通常、線量が10～1,000mJ/cm<sup>2</sup>、特に50～500mJ/cm<sup>2</sup>となる範囲内が適している。

【0129】また、紫外線照射後、必要に応じて塗膜を加熱してもよい。加熱によって塗膜中の未反応物の低減及び紫外線照射による塗膜の硬化や成型加工によって発生した塗膜の歪みの緩和を行うことができる。この加熱によって塗膜の硬度や密着性の向上を行うことができる場合がある。上記加熱は、通常、150～250℃の雰囲気温度で1～30分間の条件で行うことができる。

#### 【0130】

【発明の効果】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、エポキシ化合物(A)とオキセタン環を有する化合物(B)と水酸基を有するオキセタン化合物(C)とポリオキセタン化合物又はエポキシ含有オキセタン化合物(D)とを被膜形成性樹脂成分として含有しており、カチオン重合開始剤の存在下で、窒素封入などに設備を必要とすることなく、低照射量の紫外線照射によっても効率よくカチオン重合により硬化させることができ、薄膜においても缶用塗料として必要とされる加工性、密着性、硬度、湯中硬度などの塗膜性能に優れており、さらに、塗膜のレベリング性などの塗膜外観にも優れた塗膜を形成することができる。したがって、本発明の塗料組

23

成物は、缶外面用の塗料として特に好適である。

【0131】

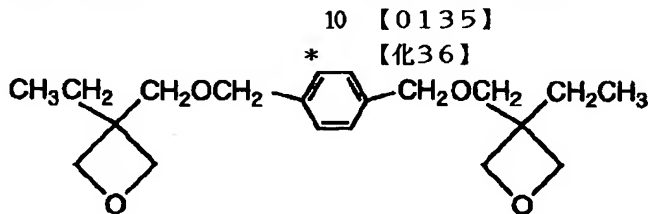
【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。なお「部」及び「%」は、いずれも重量基準によるものとする。

【0132】実施例1

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート (表1中、「化合物A-1」と表示する) 40部、下記式

【0133】

【化35】



【0136】で表される化合物 (表1中、「化合物D-1」と表示する) 20部、サイラキュアUVI-6990 (米国、ユニオンカーバイド社製、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>を有する光カチオン重合開始剤) 6部、重合度10のポリグリセリンであるデカグリセリンエーテル (1分子中に水酸基を12個有する) 1モルとラウリン酸10モルとを反応させてなる脂肪酸エステルワックスaを0.5部及びベインタッドM (ダウ コーニング社製、シリコンワックス) 0.2部を配合し、50℃に保持して20分間攪拌して紫外線硬化型缶用塗料組成物を得た。

【0137】実施例2～8及び比較例1～5

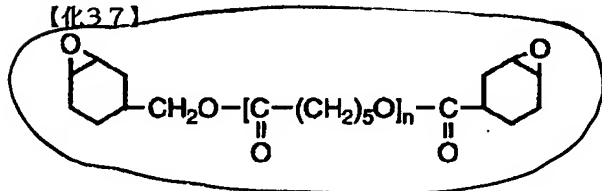
下記表1に示す配合とする以外、実施例1と同様に行い、各紫外線硬化型缶用塗料組成物を得た。

【0138】表1中における(註)は、それぞれ下記の30とおりの意味を表す。

【0139】(\*1) 化合物A-2: 下記式で示される脂環式エポキシ基を分子中に2個有する化合物。

【0140】

【化37】

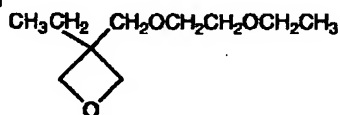


【0141】(式中、nは、平均1を示す)

(\*2) 化合物B-2: 下記式で示されるオキセタン化合物。

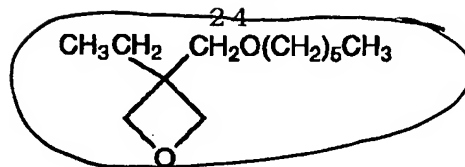
【0142】

【化38】



【0143】(\*3) 化合物C-2: 下記式で示される※50

\*



【0134】で表される化合物 (表1中、「化合物B-1」と表示する) 20部、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン (表1中、「化合物C-1」と表示する) 20部、下記式

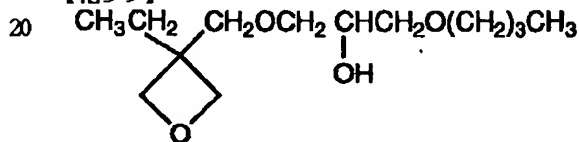
【0135】

【化36】

※水酸基含有オキセタン化合物。

【0144】

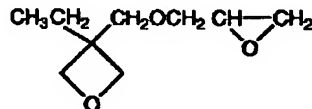
【化39】



【0145】(\*4) 化合物D-2: 下記式で示されるエポキシ基含有オキセタン化合物。

【0146】

【化40】



【0147】(\*5) 共重合体-1: 下記製造方法1により得た共重合体。

【0148】製造方法1

攪拌機及び冷却器を備えたフラスコに、トルエン500部を仕込み、攪拌しながら95℃まで加温した。ついで同温度に保持しながら、この中に、グリシジルメタクリレート125部、スチレン375部及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル50部を予め混合溶解した混合物を4時間かけて滴下し、重合を行った後、減圧蒸留によりトルエンを除去して共重合体-1を得た。得られた共重合体-1は数平均分子量約3,000、グリシジル基濃度1.8当量/kg、ガラス転移温度(Tg)85℃を有していた。

【0149】試験塗板の作成

上記実施例及び比較例で得た各塗料組成物を、厚さ0.20mmのティンフリースチール板に厚さ12μmのホモPET (ポリエチレンテレフタレート) シートを熱圧着したPET鋼板に、それぞれ乾燥膜厚が5μmとなるよ

うに塗装し、紫外線照射をメタルハライドランプ(160W/cm)を用い、塗装板との距離10cmから、エネルギー量が150mJ/cm<sup>2</sup>となるように行って塗膜を硬化させて試験塗板とした。

【0150】得られた各試験塗板について、下記の試験方法に基づいて試験を行った。なお、湯中硬度以外の試験は20℃で行った。

#### 【0151】試験方法

鉛筆硬度：試験塗板の塗膜に、JIS K-5400 8.4.2(1990)に規定する鉛筆引っかかり試験で10行った。評価はやぶれ法で行った。

【0152】耐衝撃性(デュボン式)：JIS K-5400 8.3.2(1990)に準じデュボン衝撃試験機を用い試験塗板に塗膜面の反対側から、撃芯の直径3/8インチ、落錘荷重500g、落錘高さ50cmの条件下で衝撃加工を行い、加工部をマイクロスコープで観察し、以下の基準によって評価した。

#### 【0153】

◎：クラックも塗膜の剥がれも全く見られない  
○：わずかにクラックが見られるが塗膜の剥がれは見られない

△：かなりのクラックが見られるが塗膜の剥がれは見られない

×：塗膜の剥がれが見られる

密着性：JIS K-5400 8.5.2(1990)基盤目テープ法に準じて、試験塗板の塗板面に1.5mm×1.5mmのマスを100個作成し、その表面に粘着セロハンテープを貼着し、急激に剥がした後のマス目の状態を以下の基準によって評価した。

\*

#### \*【0154】

◎：剥離は全く認められない

○：マス目のフチがわずかにとれる

△：マス目のフチ以外にもわずかに剥離が認められる

×：著しい剥離が認められる

湯中硬度：試験塗板を200℃で1分間加熱した後、80℃の温水中に10分間浸漬し、80℃の温水中にて鉛筆硬度を測定した。評価はJIS K-5400 8.4.2(1990)におけるやぶれ法にて行った。

【0155】また、前記実施例及び比較例で得た各塗料組成物について、下記方法にしたがってレベリング性の試験を行った。

【0156】レベリング性：各塗料組成物を、ロールコート法(ナチュラル塗装)により乾燥膜厚が5μmとなるようにPET鋼板上に塗装し、塗装から紫外線照射までが0.5秒となる条件で紫外線照射を行って硬化させたときの塗面外観を目視にて評価した。評価は下記基準にしたがって行った。

#### 【0157】

◎：塗面にロール目が見られず、平滑性に優れている

○：塗面にロール目が見られるが、平滑性が良好である

△：塗面にロール目がかなり見られ、平滑性がかなり劣る

×：塗面にロール目が顕著に見られ、平滑性が著しく劣る

#### 【0158】

#### 【表1】

表1

		実 施 例								比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
成 分	(A) 化合物A-1	40	40	30	40	20	60	25	40	60	60	60	92	5
	化合物A-2(*1)					20								
成 分	(B) 化合物B-1	20		20	20	20	5	20	20		20	20	4	20
	化合物B-2(*2)		20											
成 分	(C) 化合物C-1	20	20		20	20	25	5	20	20		20	4	30
	化合物C-2(*3)			30										
成 分	(D) 化合物D-1	20	20	20		20	10	50	20	20	20			45
	化合物D-2(*4)				20									
共重合体-1(*5)									10					
サイラキュアUVI-6990		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
脂肪酸エステルワックスa		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ペイントM		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
試 験 結 果	鉛筆硬度	F	H	H	H	F	H	2H	H	H	HB	2B	B	HB
	耐衝撃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○
	密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	×
	湯中硬度	F	F	F	F	HB	F	F	H	F	B	4B	3B	B
	レベリング性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	△	○